*УДК 547.64:544.183.25*

**В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. А. Денисов,**
**Ю. А. Прочухан, К. Ю. Прочухан, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков**

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНОЙ СИЛЫ ЛИНЕЙНЫХ ОЛЕФИНОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, РАЗВЕТВЛЁННЫХ В γ, Δ И ε-ПОЛОЖЕНИИ ПО ОТНОШЕНИИ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

*Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1, 6-метилгептен-1, кислотная сила.*

*Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул линейных олефинов катионной полимеризации, разветвлённых в γ, δ и ε- положениях: 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1, 6-метилгептен-1, методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила (pKa = 35). Установлено, что молекулы 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 относится к классу очень слабых кислот (pKa>14).*

*Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 5-methylhexene-1, 5-methylheptene-1, 6-methylheptene-1, acid strength.*

*For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules 5-methylhexene-1, 5-methylheptene-1 and 6-methylheptene-1 by method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of these connections are received. Acid force of 5-methylhexene-1, 5-methylheptene-1 and 6-methylheptene-1 are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids (pKa=+35, where pKa is the universal index of acidity).*

## Введение

Олефины, разветвлённые в γ, δ и ε- положениях по отношению к двойной связи: 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 – являются классическими мономерами катионной полимеризации [1].

5-метилгексен-1 впервые полимеризовали Эдвардс и Чемберлен [2] в растворе метилхлорида при -73$^0$C и с катализатором $AlCl_3$. На основании данных ЯМР-анализа авторы сделали вывод о том, что полимер при низкой температуре содержит примерно эквимолярные количества изомеризованных и обычных звеньев, тогда как продукт, полученный при высокой температуре, практически не содержит изомеризованных звеньев [1]. Кетли [3] использовал для полимеризации этого олефина $AlBr_3$ в этилхлориде при -78 и -85$^0$C и получил полимеры довольно низкого молекулярного веса ($M_n$ ~ 6000). При -100$^0$C полимеризация не протекала. Согласно данным ЯМР- и ИК-спектроскопии, полимер содержит набор из всех возможных типов мономерных звеньев [1].

В ходе исследования изомеризационной полимеризации Бакскай [4] рассмотрел полимеризацию 5-метилгептена-1. В реакции был использован этот мономер и $AlBr_3$ в этилхлориде при -75$^0$C. Различие в оптическом вращении мономера и полимера позволило сделать вывод о том, что 14-20% полимера содержит неизомеризованные или частично изомеризованные звенья [1].

Полимеризацию 6-метилгептена-1($AlBr_3$ в этилхлориде, -78$^0$C) изучал Кетли [3]. Полученный полимер имел низкий молекулярный вес ($M_n$ 2200) и содержал, согласно некоторым спектроскопическим данным, весь набор частично изомеризованных структур [1]. Кетли и Эриг [5] отметили также, что ЯМР-спектр полимера 6-метилгептена-1, полученного катионным способом, свидетельствует об отсутствии в нём полностью изомеризованных звеньев [1].

Другая экспериментальная информация по полимеризации этих мономеров практически отсутствует. Также до настоящего времени практически полностью отсутствует информация о механизме элементарных актов (инициирование-рост-обрыв) на электронном уровне, неизвестна структура активных центров и не решены вопросы селективности этих весьма интересных мономеров.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 [1] методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [6], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы как первого шага в изучении механизмов элементарных актов полимеризации этих олефинов. Для визуального представления модели молекулы использовалась программа MacMolPlt [7].

## Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 получена методом MNDO и показана на рис.1-3 и в табл.1-4. Используя известную формулу pKa = 42.11-147.18$q_{max}^{H+}$ [8] ($q_{max}^{H+}$ = +0,05- максимальный заряд на атоме водорода, pKa - универсальный показатель кислотности см. табл.1-4), которая с успехом используется, например, в работах [9-12], находим значение кислотной силы равное pKa = 35.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1

методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила pKa = 35. Установлено, что 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 относятся к классу очень слабых Н-кислот (pKa>14).

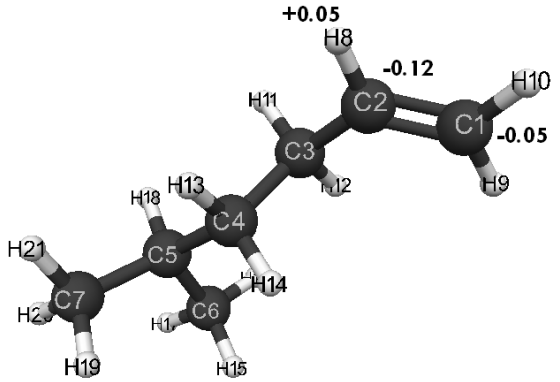


**Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 5-метилгексен-1.**
**($E_0$= -105543 кДж/моль, $E_{эл}$= -494847 кДж/моль)**

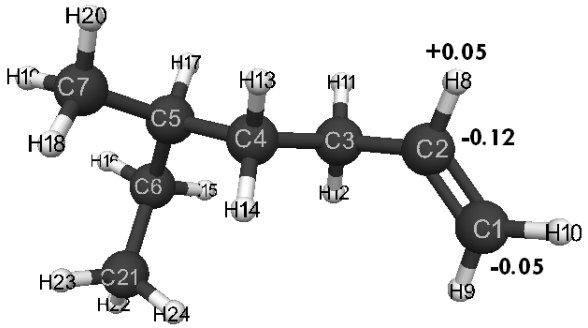


**Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 5-метилгептен-1.**
**($E_0$= -120627 кДж/моль, $E_{эл}$= -612365 кДж/моль)**

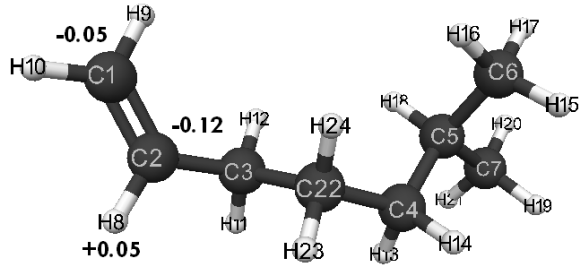


**Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 6-метилгептен-1.**
**($E_0$= -120632 кДж/моль, $E_{эл}$= -606018 кДж/моль)**

**Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 5-метилгексен-1**

| Длины связей | R,A | Валентные углы | Град |
|---|---|---|---|
| C(2)-C(1) | 1.34 | C(1)-C(2)-C(3) | 127 |
| C(3)-C(2) | 1.51 | C(2)-C(3)-C(4) | 113 |
| C(4)-C(3) | 1.54 | C(3)-C(4)-C(5) | 116 |
| C(5)-C(4) | 1.55 | C(4)-C(5)-C(6) | 114 |
| C(6)-C(5) | 1.54 | C(7)-C(5)-C(6) | 111 |
| C(7)-C(5) | 1.54 | C(4)-C(5)-C(7) | 111 |
| H(8)-C(2) | 1.10 | C(1)-C(2)-H(8) | 119 |
| H(9)-C(1) | 1.09 | C(2)-C(1)-H(9) | 124 |
| H(10)-C(1) | 1.09 | C(2)-C(1)-H(10) | 122 |
| H(11)-C(3) | 1.12 | C(2)-C(3)-H(11) | 108 |
| H(12)-C(3) | 1.11 | C(2)-C(3)-H(12) | 110 |
| H(13)-C(4) | 1.11 | C(3)-C(4)-H(13) | 108 |
| H(14)-C(4) | 1.11 | C(3)-C(4)-H(14) | 109 |
| H(15)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(15) | 112 |
| H(16)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(16) | 112 |
| H(17)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(17) | 111 |
| H(18)-C(5) | 1.12 | C(4)-C(5)-H(18) | 108 |
| H(19)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(19) | 112 |
| H(20)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(20) | 111 |
| H(21)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(21) | 111 |

**Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 5-метилгептен-1**

| Длины связей | R,A | Валентные углы | Град |
|---|---|---|---|
| C(2)-C(1) | 1.34 | C(1)-C(2)-C(3) | 127 |
| C(3)-C(2) | 1.51 | C(2)-C(3)-C(4) | 113 |
| C(4)-C(3) | 1.54 | C(3)-C(4)-C(5) | 116 |
| C(5)-C(4) | 1.55 | C(4)-C(5)-C(6) | 116 |
| C(6)-C(5) | 1.55 | C(7)-C(5)-C(6) | 113 |
| C(7)-C(5) | 1.54 | C(4)-C(5)-C(7) | 111 |
| H(8)-C(2) | 1.10 | C(1)-C(2)-H(8) | 119 |
| H(9)-C(1) | 1.09 | C(2)-C(1)-H(9) | 124 |
| H(10)-C(1) | 1.09 | C(2)-C(1)-H(10) | 122 |
| H(11)-C(3) | 1.12 | C(2)-C(3)-H(11) | 108 |
| H(12)-C(3) | 1.11 | C(2)-C(3)-H(12) | 110 |
| H(13)-C(4) | 1.12 | C(3)-C(4)-H(13) | 108 |
| H(14)-C(4) | 1.11 | C(3)-C(4)-H(14) | 109 |
| H(15)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(15) | 109 |
| H(16)-C(6) | 1.12 | C(5)-C(6)-H(16) | 108 |
| H(17)-C(5) | 1.12 | C(4)-C(5)-H(17) | 107 |
| H(18)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(18) | 113 |
| H(19)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(19) | 111 |
| H(20)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(20) | 111 |
| C(21)-C(6) | 1.53 | C(5)-C(6)-C(21) | 119 |
| H(22)-C(21) | 1.11 | C(6)-C(21)-H(22) | 110 |
| H(23)-C(21) | 1.11 | C(6)-C(21)-H(23) | 112 |
| H(24)-C(21) | 1.11 | C(6)-C(21)-H(24) | 112 |

**Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 6-метилгептен-1**

| Длины связей | R,A | Валентные углы | Град |
|---|---|---|---|
| C(2)-C(1) | 1.34 | C(1)-C(2)-C(3) | 127 |
| C(3)-C(2) | 1.51 | C(3)-C(22)-C(4) | 116 |
| C(4)-C(22) | 1.54 | C(22)-C(4)-C(5) | 118 |
| C(5)-C(4) | 1.55 | C(4)-C(5)-C(6) | 113 |
| C(6)-C(5) | 1.54 | C(7)-C(5)-C(6) | 111 |
| C(7)-C(5) | 1.54 | C(4)-C(5)-C(7) | 111 |
| H(8)-C(2) | 1.10 | C(1)-C(2)-H(8) | 119 |
| H(9)-C(1) | 1.09 | C(2)-C(1)-H(9) | 124 |
| H(10)-C(1) | 1.09 | C(2)-C(1)-H(10) | 122 |
| H(11)-C(3) | 1.12 | C(2)-C(3)-H(11) | 108 |
| H(12)-C(3) | 1.11 | C(2)-C(3)-H(12) | 110 |
| H(13)-C(4) | 1.11 | C(22)-C(4)-H(13) | 108 |
| H(14)-C(4) | 1.12 | C(22)-C(4)-H(14) | 107 |
| H(15)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(15) | 112 |
| H(16)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(16) | 112 |
| H(17)-C(6) | 1.11 | C(5)-C(6)-H(17) | 111 |
| H(18)-C(5) | 1.12 | C(4)-C(5)-H(18) | 108 |
| H(19)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(19) | 112 |
| H(20)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(20) | 111 |
| H(21)-C(7) | 1.11 | C(5)-C(7)-H(21) | 111 |
| C(22)-C(3) | 1.54 | C(2)-C(3)-C(22) | 113 |
| H(23)-C(22) | 1.12 | C(3)-C(22)-H(23) | 108 |
| H(24)-C(22) | 1.11 | C(3)-C(22)-H(24) | 109 |

**Таблица 4 - Общая энергия ($E_0$, кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{max}^{H+}$), универсальный показатель кислотности (pKa) мономеров**

| Мономер | $E_0$ | $E_{эл}$ | $q_{max}^{H+}$ | pKa |
|---|---|---|---|---|
| 5-метилгексен-1 | -105543 | -494847 | +0,05 | 35 |
| 5-метилгептен-1 | -120627 | -612365 | +0,05 | 35 |
| 6-метилгептен-1 | -120632 | -606018 | +0,05 | 35 |

## Литература


1. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
2. Edwards W.R., Chamberlain N.F., J. Polymer Sci., A, 1, 2299 (1963).
3. Ketley A.D., Polymer Letters, 2, 827 (1964)
4. Bacskai R., J. Polymer Sci., A-1, 5, 619 (1967).
5. Ketley A.D, Ehrig R.J., J. Polymer Sci., A, 2, 4461 (1964).
6. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and anothers General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem*. №14. P. 1347-1363, 1993
7. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics*. №16. P. 133-138, 1998.
8. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker. and anothers. Oxidation communication, 2002,№1, 25, 21-47.
9. Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureats and nanotechnologgy of the applaed quantum chemistry. USA.New-York. Nova Science Publisher. 2010.pp.351
10. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет некоторых мономеров катионной полимеризации с малыми циклами. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №4, с.21-22
11. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Игнатов А.Н., Гулюкин М.Н., Дмитриев В.Ю., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантовохимический расчет некоторых молекул триборотолов. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №2, с. 15-17
12. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Сангалов Ю.А., Денисов А.А. Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолгГУ, 2012г.,100с.



© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **А. В. Игнатов** – студ. гр. С-31д того же вуза; **А. А. Денисов** – к.с-х. н., доцент каф. ОТД и ТФ того же вуза; **Ю. А. Прочухан** - д.х.н. проф. декан Башкирского госуд. ун-та, dissovet2@rambler.ru; **К. Ю. Прочухан –** канд. хим. наук, доц. каф. ВМС и ОХТ Башкирского госуд. ун-та; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН.